

P23560.P04

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Tsuneo HIRAIDE et al.

Serial No. : Not Yet Assigned

Filed : Concurrently Herewith

For : CALCIUM PHOSPHATE-SYNTHETIC RESIN-METAL COMPOSITE BODY  
AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

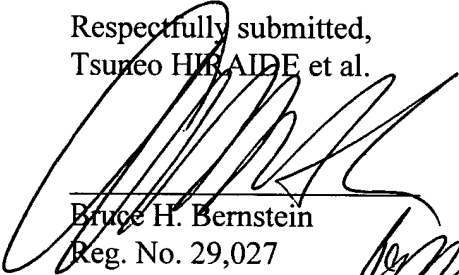
**CLAIM OF PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

Applicant hereby claims the right of priority granted pursuant to 35 U.S.C. 119 based upon Japanese Application No. 2002-211690, filed July 19, 2002 and Application No. 2003-176747, filed June 29, 2003. As required by 37 C.F.R. 1.55, certified copies of the Japanese applications are being submitted herewith.

Respectfully submitted,  
Tsuneo HIRAIDE et al.

  
\_\_\_\_\_  
Bruce H. Bernstein  
Reg. No. 29,027

*by No. 33,094*

July 18, 2003  
GREENBLUM & BERNSTEIN, P.L.C.  
1950 Roland Clarke Place  
Reston, VA 20191  
(703) 716-1191

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月19日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-211690

[ST.10/C]:

[JP2002-211690]

出 願 人

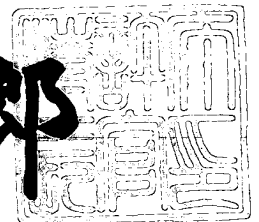
Applicant(s):

ペンタックス株式会社

2003年 4月11日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3025230

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP01846

【提出日】 平成14年 7月19日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 A61L 27/12  
C04B 37/00  
C01B 25/32

【発明者】

【住所又は居所】 東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光学工業株式会社内

【氏名】 平出 恒男

【発明者】

【住所又は居所】 東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光学工業株式会社内

【氏名】 久保田 幸雄

【特許出願人】

【識別番号】 000000527

【氏名又は名称】 旭光学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080012

【弁理士】

【氏名又は名称】 高石 橘馬

【電話番号】 03(5228)6355

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009324

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9006367

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属部材と、リン酸カルシウム粒子と、予め少なくとも部分的に架橋されている合成樹脂粒子Iと、架橋されていない合成樹脂粒子IIとの混合物と、リン酸カルシウムブロックとを加圧加熱処理してなるリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体において、前記複合体の表面の少なくとも一部にリン酸カルシウム粒子及び前記リン酸カルシウムブロックが露出していることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体において、前記合成樹脂粒子が、前記金属部材、前記リン酸カルシウム粒子及び前記リン酸カルシウムブロックと接合していることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体において、前記金属部材が純チタン、チタン合金及びステンレススチールからなる群から選ばれた金属部材又は合金からなることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体において、前記合成樹脂粒子I及びIIが非水溶性のアクリル系樹脂又はポリスチレン樹脂からなることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体において、前記リン酸カルシウム粒子及び／又は前記リン酸カルシウムブロックが焼成されていることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体において、前記リン酸カルシウム粒子及び前記リン酸カルシウムブロックは多孔質であることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体において、前記金属部材は少なくとも一部が0.5 mm以上の厚さを有することを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体において、前記合成樹脂粒子IIの含有量が、前記合成樹脂粒子I及びI Iの合計量に対して0.2～50重量%であることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体において、前記リン酸カルシウム粒子／前記合成樹脂粒子の重量比が1／9～8／2であることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体。

【請求項10】 請求項1～9のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体において、前記リン酸カルシウム粒子及び前記リン酸カルシウムブロックにおけるカルシウム／リンのモル比が1.4～2.0であることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体において、前記リン酸カルシウム粒子は0.001～10 mmの平均粒径を有することを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体。

【請求項12】 請求項1～11のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体において、前記リン酸カルシウムブロックは1 mm以上の厚さを有することを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体。

【請求項13】 金属部材と、リン酸カルシウム粒子と、予め少なくとも部分的に架橋されている合成樹脂粒子Iと、架橋されていない合成樹脂粒子IIとの混合物を加圧加熱処理してなるリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体において、前記複合体の表面の少なくとも一部に前記リン酸カルシウム粒子が露出していることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体。

【請求項14】 請求項13に記載のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体において、前記合成樹脂粒子が、前記金属部材及び前記リン酸カルシウム粒子と接合していることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体。

【請求項15】 請求項13又は14に記載のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体において、前記金属部材が純チタン、チタン合金及びステンレススチールからなる群から選ばれた金属部材又は合金からなることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体。

【請求項16】 請求項13～15のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体において、前記合成樹脂粒子I及びIIが非水溶性のアクリル系樹脂又はポリスチレン樹脂からなることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体。

【請求項17】 請求項13～16のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体において、前記リン酸カルシウム粒子が焼成されていることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体。

【請求項18】 請求項13～17のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体において、前記リン酸カルシウム粒子は多孔質であることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体。

【請求項19】 請求項13～18のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体において、前記金属部材は少なくとも一部が0.5 mm以上の厚さを有することを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体。

【請求項20】 請求項13～19のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体において、前記合成樹脂粒子IIの含有量が、前記合成樹脂粒子I及びIIの合計量に対して0.2～50重量%であることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体。

【請求項21】 請求項13～20のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体において、前記リン酸カルシウム粒子／前記合成樹脂粒子の重量比が1／9～8／2であることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体。

【請求項22】 請求項13～21のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体において、前記リン酸カルシウム粒子におけるカルシウム／リンのモル比が1.4～2.0であることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体。

【請求項23】 請求項13～22のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体において、前記リン酸カルシウム粒子は0.001～10 mmの平均粒径を有することを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体。

【請求項24】 請求項13～23のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体において、前記金属部材がネジの形状を有し、前記ネジの胴部に前記リン酸カルシウム粒子と前記合成樹脂粒子I及びIIとの混合物層が形成されていることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体。

【請求項25】 請求項1～24のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体を製造する方法において、(a)前記金属部材と、前記リン酸カルシウム粒子（又は前記リン酸カルシウム粒子及び前記リン酸カルシウムブロック）と、前記合成樹脂粒子I及びIIとを成形型に充填し、その際前記合成樹脂粒子が前記リン酸カルシウム粒子を包囲するようにし、かつ前記リン酸カルシウムブロックを使用する場合には前記リン酸カルシウムブロックが前記複合体の表面の少なくとも一部に現れるようにし、(b)前記合成樹脂粒子が、前記金属部材及び前記リン酸カルシウム粒子（又は前記リン酸カルシウム粒子及び前記リン酸カルシウムブロック）と接合するように、前記成形型内の充填物を加圧加熱処理することを特徴とする方法。

【請求項26】 請求項25に記載のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体の製造方法において、前記リン酸カルシウム粒子（又は前記リン酸カルシウム粒子及び／又は前記リン酸カルシウムブロック）を焼成することを特徴とする方法。

【請求項27】 請求項26に記載のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体の製造方法において、前記リン酸カルシウム粒子及び前記リン酸カルシウムブロックの焼成温度が500℃～1300℃であることを特徴とする方法。

【請求項28】 請求項25～27のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体の製造方法において、前記加圧加熱処理を真空中又は酸素を含まない雰囲気中で行うことを特徴とする方法。

【請求項29】 請求項25～28のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体の製造方法において、ネジ形状を有する金属部材を使用し、前記ネジのネジ部にキャップを装着した状態で前記成形型のキャビティ内に載置し、前記



リン酸カルシウム粒子と前記合成樹脂粒子I及びIIとの混合物を充填し、加熱加圧することにより前記ネジに前記混合物の層を形成し、前記キャップを取り外した後、前記ネジの胴部の周囲における混合物層を機械加工することによりネジ山を設けることを特徴とする方法。

【請求項30】 請求項29に記載のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体の製造方法において、垂直方向に貫通するキャビティを有する固定型と、キャップを装着したネジ状の金属部材を受承する形状のキャビティを有するとともに、前記固定型のキャビティ内に下から進入し得る下パンチと、垂直方向に貫通するキャビティと前記キャップを装着したネジ状金属部材の頭部及び前記キャップを受承する形状のキャビティとを有するとともに、前記下パンチと当接する保護型と、前記下パンチのキャビティに相当する位置に前記下パンチのキャビティと同じ形状のキャビティを有するとともに、前記保護型の垂直方向のキャビティ内に上から進入して前記下パンチと当接する上下動可能な上パンチとを具備する成型型を使用することを特徴とする方法。

【請求項31】 請求項30に記載のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体の製造方法において、前記下パンチのキャビティに前記キャップを装着したネジ状の金属部材を載置した後、前記固定型のキャビティ内に前記下パンチを位置させ、前記保護型を下降させて前記保護型のキャビティを前記下パンチのキャビティに当接させ、前記下パンチ及び前記保護型のキャビティ内に前記リン酸カルシウム粒子と前記合成樹脂粒子I及びIIとの混合物を充填し、前記上パンチを下降させて前記混合物を加熱加圧することにより、前記金属部材の胴部に前記混合物の層を形成することを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、優れた加工性、生体適合性及び耐水性を有するとともに、衝撃に強いリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

リン酸カルシウムは生体適合性に優れ、人口歯根、骨補強材、歯科用セメント等の生体材料として利用されているが、セラミックスであるために靱性に劣り、耐衝撃性を必要とする部分には使用できない。そのため、人口歯根、骨補強材等はチタンやステンレススチール等、人体為害性のない金属材料により形成されている。しかしながら、生体適合性の観点からはリン酸カルシウム系化合物の方がはるかに優れているため、リン酸カルシウム系化合物、なかでもハイドロキシアパタイトを使用することが望まれている。

## 【0003】

このような事情下で、リン酸カルシウム系化合物をガラス材料、合成樹脂、金属材料と複合化することが試みられており、既に一部は実用化されている。ところがガラス材料と複合化した場合、ガラスが生体内で経時的に溶出するだけでなく、靱性が不足するという問題がある。

## 【0004】

溶融した合成樹脂とリン酸カルシウム粒子とを混練し、複合化する試みも行われているが、混練時にリン酸カルシウム粒子が崩壊しやすく、また複合体を成形加工する際に溶融した合成樹脂が、リン酸カルシウム粒子の表面を覆いやすい欠点がある。さらに切削加工時にバリが生じるといった問題もある。

## 【0005】

このため本出願人は先に、リン酸カルシウム粒子と合成樹脂の架橋粒子とを加圧加熱処理することにより、合成樹脂の架橋粒子同士を接合させることを提案した（特願2001-064032号）。さらに架橋されていない合成樹脂粒子を用い、合成樹脂粒子同士を接合させることにより、水分に対して安定なリン酸カルシウム-合成樹脂複合体を作製することを提案した（特願2001-343489号）。

## 【0006】

リン酸カルシウム-合成樹脂複合体の生体適合性を向上させるため、上記複合体とリン酸カルシウムブロックを複合化させた例がある。しかしながら、この複合体は優れた加工性、生体適合性及び耐水性を有するが、補強材として合成樹脂を用いているため、複合体の耐衝撃性はそれほど高くない。

## 【0007】

リン酸カルシウム系化合物と金属材料との複合材は、一般に金属枠内にリン酸カルシウム系化合物粒子を埋設するか、金属粉体とリン酸カルシウム系化合物粉体との混合物を焼結することにより得られる。しかしながら前者の場合、生体内でリン酸カルシウム系化合物のズレが生じる恐れがある。また後者の場合、複合焼結体の表面に露出しているリン酸カルシウム系化合物粒子が脱落しやすい。

## 【 0 0 0 8 】

従って本発明の目的は、優れた加工性、生体適合性及び耐水性を有するとともに、衝撃に強いリン酸カルシウム－合成樹脂複合体、及びその製造方法を提供することである。

## 【 0 0 0 9 】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、リン酸カルシウム粒子（又はリン酸カルシウム粒子及びリン酸カルシウムブロック）と、予め少なくとも部分的に架橋されている合成樹脂粒子Iと、架橋されていない合成樹脂粒子IIとを加圧加熱処理する際に、極めて機械的強度に優れた金属部材を存在させると、加工性、生体適合性、耐水性及び耐衝撃性が著しく改善された複合体が得られることを発見し、本発明に想到した。

## 【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体は、金属部材と、リン酸カルシウム粒子（又はリン酸カルシウム粒子及びリン酸カルシウムブロック）と、予め少なくとも部分的に架橋されている合成樹脂粒子Iと、架橋されていない合成樹脂粒子IIとの混合物とを加圧加熱処理してなり、前記複合体の表面の少なくとも一部にリン酸カルシウム粒子（又はリン酸カルシウム粒子及び前記リン酸カルシウムブロック）が露出していることを特徴とする。

## 【 0 0 1 1 】

本発明のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体では、加圧加熱処理時に、合成樹脂粒子Iはある程度形状を保ったまま軟化するが、架橋されていない熱可塑性合成樹脂粒子IIは軟化するか溶融する。複合体が多孔質リン酸カルシウムブロックを含有する場合、軟化あるいは溶融した合成樹脂粒子がリン酸カルシウム

ブロックの細孔に入り込むのが好ましい。合成樹脂粒子が金属部材、リン酸カルシウム粒子（又はリン酸カルシウム粒子及びリン酸カルシウムブロック）に接合することにより、これらは複合体中に強固に固定される。

#### 【 0 0 1 2 】

リン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体において、予め少なくとも部分的に架橋した合成樹脂粒子I及び架橋されていない合成樹脂粒子IIは相互に接合しているのが好ましい。加圧加熱処理により、合成樹脂粒子Iはある程度形状を保ったまま軟化して接合し、合成樹脂粒子IIは軟化するか溶融して各粒子間の空隙に入り込む。各粒子間の空隙を充填する合成樹脂粒子IIはバインダーとして機能する。

#### 【 0 0 1 3 】

通常の状態ではリン酸カルシウム粒子は合成樹脂粒子I及びIIによって強固に保持されているのみならず、合成樹脂粒子I及びII同士も強固に接合しているが、切削研磨時にはリン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子との界面並びに合成樹脂粒子I及びII同士の界面でそれぞれ剥離が起こる。従って本発明のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体は極めて加工性に優れている。

#### 【 0 0 1 4 】

金属部材は、純チタン、チタン合金及びステンレススチールからなる群から選ばれた金属又は合金からなるのが好ましい。金属部材は少なくとも一部が0.5 mm以上の厚さを有するのが好ましい。金属部材の好ましい一例はネジ形状を有する。この場合、ネジの胴部にリン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子I及びIIとの混合物層を設けるのが好ましい。

#### 【 0 0 1 5 】

リン酸カルシウム粒子は生体適合性の観点から多孔質粒子であるのが好ましい。リン酸カルシウム粒子の平均粒径は0.001～10 mmであるのが好ましく、カルシウム／リンのモル比は1.4～2.0であるのが好ましい。またリン酸カルシウム粒子は焼成されているものが好ましい。

#### 【 0 0 1 6 】

合成樹脂粒子I及びIIはいずれも非水溶性アクリル系樹脂又はポリスチレン樹

脂からなるのが好ましく、ポリメチルメタクリレートからなるのが特に好ましい。架橋されていない合成樹脂粒子IIの含有量は、合成樹脂粒子I及びIIの合計量に対して0.2～50重量%であるのが好ましい。

## 【0017】

リン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体において、リン酸カルシウム粒子／合成樹脂粒子の重量比は1／9～8／2であるのが好ましい。

## 【0018】

リン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体がリン酸カルシウムブロックを含有する場合、リン酸カルシウムブロックは生体適合性の観点から多孔質であるのが好ましい。リン酸カルシウムブロックのカルシウム／リンのモル比は1.4～2.0であるのが好ましい。また実用上、リン酸カルシウムブロックは少なくとも1mm以上の厚さを有し、焼成されているものが好ましい。

## 【0019】

本発明のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体の製造方法は、(a)前記金属部材と、前記リン酸カルシウム粒子（又は前記リン酸カルシウム粒子及び前記リン酸カルシウムブロック）と前記合成樹脂粒子I及びIIとの混合物とを成型型に充填し、その際前記合成樹脂粒子が前記リン酸カルシウム粒子を包囲するようにし、かつ前記リン酸カルシウムブロックを使用する場合には前記リン酸カルシウムブロックが前記複合体の表面の少なくとも一部に現れるようにし、(b)前記合成樹脂粒子が、前記金属部材及び前記リン酸カルシウム粒子（又は前記リン酸カルシウム粒子及び前記リン酸カルシウムブロック）と接合するように、前記成型型内の充填物を加圧加熱処理することを特徴とする。

## 【0020】

前記リン酸カルシウム粒子（又は前記リン酸カルシウム粒子及び／又は前記リン酸カルシウムブロック）は焼成しておくのが好ましい。焼成温度は500℃～1300℃であるのが好ましい。

## 【0021】

前記加圧加熱処理は真空中又は酸素を含まない雰囲気中で行うのが好ましい。

## 【0022】

本発明の好ましい実施例によるネジ形状を有するリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体の製造方法は、ネジ形状を有する金属部材を使用し、そのネジ部にキャップを装着した状態で成形型のキャビティ内に載置し、リン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子I及びIIとの混合物を充填し、加熱加圧することにより前記ネジに混合物の層を形成し、キャップを取り外した後、ネジの胴部の周囲における混合物層を機械加工することによりネジ山を設けることを特徴とする。

#### 【 0 0 2 3 】

上記方法の好ましい一実施態様では、垂直方向に貫通するキャビティを有する固定型と、キャップを装着したネジ状の金属部材を受承する形状のキャビティを有するとともに、前記固定型のキャビティ内に下から進入し得る下パンチと、垂直方向に貫通するキャビティとキャップを装着したネジ状金属部材の頭部及び前記キャップを受承する形状のキャビティとを有するとともに、前記下パンチと当接する保護型と、前記下パンチのキャビティに相当する位置に下パンチのキャビティと同じ形状のキャビティを有するとともに、保護型の垂直方向のキャビティ内に上から進入して前記下パンチと当接する上下動可能な上パンチとを具備する成形型を使用する。

#### 【 0 0 2 4 】

前記下パンチのキャビティにキャップを装着したネジ状の金属部材を載置した後、固定型のキャビティ内に下パンチを位置させ、保護型を下降させて保護型のキャビティを前記下パンチのキャビティに当接させ、下パンチ及び保護型のキャビティ内にリン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子I及びIIとの混合物を充填し、上パンチを下降させて混合物を加熱加圧することにより、前記金属部材の胴部に混合物の層を形成するのが好ましい。

#### 【 0 0 2 5 】

##### 【発明の実施の形態】

##### [1] リン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体

リン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体は、金属部材と、リン酸カルシウム粒子（又はリン酸カルシウム粒子及びリン酸カルシウムブロック）と、予め少なくとも部分的に架橋されている合成樹脂粒子Iと、架橋されていない合成樹脂粒

子IIとからなる。

【 0 0 2 6 】

(1) 金属部材

金属部材は、複合体中で補強材として働くための十分な強度を有し、人体為害性のないものであれば限定なく、公知の材料を用いることができる。好ましくは、純チタン、チタン合金及びステンレススチールからなる群から選ばれた金属部材又は合金等である。

【 0 0 2 7 】

金属部材の厚さは、0.5 mm～20 mmであるのが好ましい。金属部材の厚さが0.5 mm未満であると、複合体中で補強材として働くための十分な強度が得られず、また20 mm超であると、複合体の加工性及び生体適合性が低い。また合成樹脂との密着力を向上させるため、加圧加熱処理前に予め金属部材の表面にアンカリング等の加工をしてもよい。

【 0 0 2 8 】

(2) リン酸カルシウム粒子

リン酸カルシウム粒子のカルシウム／リンのモル比は1.4～2.0とするのが好ましい。リン酸カルシウム粒子の具体例としては、ハイドロキシアパタイト、フッ素アパタイト等のアパタイト類、リン酸三カルシウム及びリン酸四カルシウム等、又はこれらの混合粉体が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

リン酸カルシウム粒子は多孔質粒子でも緻密粒子でも良いが、多孔質の方が好ましい。多孔質粒子の場合、気孔率は20～70%であるのが好ましい。多孔質粒子の細孔は大小様々であるが、10～2000  $\mu$ mの径を有するのが好ましい。

【 0 0 3 0 】

リン酸カルシウム粒子は、平均粒径が0.001～10 mmとなるように粒度調整するのが好ましい。リン酸カルシウム粒子のより好ましい平均粒径は0.01～6 mmである。リン酸カルシウム粒子の平均粒径が10 mm超であると、使用時にリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体からリン酸カルシウム粒子が脱落しやすくなるので好ましくない。また0.001 mm未満であると、凝集しやすく分散性が悪くなる上

にコストが高くなる。

【 0 0 3 1 】

リン酸カルシウム粒子は、加圧加熱処理前に焼成するのが好ましい。焼成温度は500～1300℃が好ましく、700～1200℃がより好ましい。焼成温度が500℃より低いと、加圧加熱処理中にリン酸カルシウム粒子が崩壊しやすくなり、特に多孔質のリン酸カルシウム粒子の場合、加圧により変形し、気孔がつぶれて気孔性が失われる。また仮焼結温度が1300℃より高いと、リン酸カルシウム系化合物の分解又は劣化が起こるので好ましくない。

【 0 0 3 2 】

焼成時間(上記焼成温度を保持する時間)は、1～10時間とするのが好ましい。焼成時間が1時間未満であると焼成によるリン酸カルシウム粒子の補強効果が十分に得られない。また10時間を超えて処理しても効果に変化が見られず、コスト高となるだけである。より好ましい焼成時間は2～5時間である。焼成雰囲気は特に限定されないが、リン酸カルシウム粒子の分解を防止するために、大気中で行うのが好ましい。

【 0 0 3 3 】

(3) 合成樹脂粒子

合成樹脂粒子は、予め少なくとも部分的に架橋した合成樹脂粒子I、及び架橋されていない合成樹脂粒子IIからなる。予め少なくとも部分的に架橋した合成樹脂粒子I及び架橋されていない合成樹脂粒子IIとしては、人体為害性のないものであれば限定的でなく、公知の材料を用いることができる。合成樹脂粒子I及びIIは好ましくは非水溶性のアクリル系樹脂、ポリスチレン樹脂等からなり、特に好ましくは、ポリメチルメタクリレートからなる。合成樹脂粒子I及びIIは同じ材料を用いてもよいし、異なる材料を用いてもよい。

【 0 0 3 4 】

合成樹脂粒子I及びIIの平均粒径はいずれも0.05～500 $\mu\text{m}$ であるのが好ましく、0.1～100 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。また合成樹脂粒子の平均粒径は、リン酸カルシウム粒子の平均粒径よりも小さいのが好ましい。

【 0 0 3 5 】



合成樹脂粒子IIの含有量は、合成樹脂粒子I及びIIの合計量に対して0.2～50重量%であるのが好ましい。合成樹脂粒子IIの含有量が0.2%未満の場合、複合体は水分に対する十分な安定性を得ることができない。また含有量が50重量%超の場合、加圧加熱処理する工程で多孔性のリン酸カルシウム粒子内に合成樹脂粒子IIが侵入する恐れがあるのみならず、複合体の加工性も低い。

【0036】

#### (4) リン酸カルシウムブロック

本発明のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体としては、リン酸カルシウムブロックを含有するものと、含有しないものがある。リン酸カルシウムブロックを含有する場合、その組成はリン酸カルシウム粒子と同じであるのが好ましい。

【0037】

リン酸カルシウムブロックは多孔質であっても緻密であってもよいが、多孔質の方が好ましい。多孔質の場合、気孔率は5～90%であるのが好ましい。リン酸カルシウムブロックの細孔は大小様々であるが、20～2000 $\mu\text{m}$ の径を有するのが好ましい。

【0038】

リン酸カルシウムブロックの形状は特に限定されず、角柱形状や円柱形状等とすることができる。リン酸カルシウムブロックの厚さは特に限定されないが、実用上の観点から、1mm以上であるのが好ましい。

【0039】

#### (5) リン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体の構造

本発明のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体は、リン酸カルシウム粒子（又はリン酸カルシウム粒子及びリン酸カルシウムブロック）が表面の少なくとも一部に露出している。

【0040】

図1～図9は本発明の各実施例によるリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。リン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体の形状は特に限定されず、角柱形状や円柱形状等、

又はこれらを組み合わせたものとすることができる。図 1 ～図 8 はリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体が円柱形状である例を示し、図 9 はリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体がネジ状である例を示す。

#### 【 0 0 4 1 】

図 1 ～図 8 において、(a)は複合体の縦断面を示し、(b)はその横断面を示す。また図 1 ～図 5 はリン酸カルシウムブロックを含有するリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体の例を示し、図 6 ～図 8 はリン酸カルシウムブロックを含有していないリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体の例を示す。

#### 【 0 0 4 2 】

図 1 (a)及びその A－A 断面図である図 1 (b)に示すリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体は、リン酸カルシウムブロック 300 からなる上層と、リン酸カルシウム粒子 100 及び合成樹脂粒子の混合物からなる中間層 3 a と、金属部材 200 からなる下層とからなる三層構造を有する。層 3 a 中の合成樹脂粒子は、予め少なくとも部分的に架橋されている合成樹脂粒子 I 及び架橋されていない合成樹脂粒子 II からなる。架橋合成樹脂粒子 I 及び架橋されていない合成樹脂粒子 II はリン酸カルシウム粒子 100 を取り囲み、密着している。

#### 【 0 0 4 3 】

図 2 (a)及びその B－B 断面図である図 2 (b)に示すリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体は、リン酸カルシウムブロック 300 からなる最外層と、リン酸カルシウム粒子 100 及び合成樹脂粒子 I 及び II の混合物からなる中間層 3 a と、金属部材 200 からなる最内層とからなる三層構造を有する。層 3 a は図 1 に示す実施例と同じである。

#### 【 0 0 4 4 】

図 3 ～図 5 は、金属部材 200 により外側面が取り囲まれた構造を有するリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体の例を示す。図 3 (a)及びその C－C 断面図である図 3 (b)に示すリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体は、金属部材 200 からなる外層と、リン酸カルシウム粒子 100 及び合成樹脂粒子の混合物からなる内層 3 a と、内層 3 a の中心に複合体の上下いずれの面にも露出するように設けられた 2 つのリン酸カルシウムブロック 300、300 とからなる構造を有する。層 3 a

は図 1 に示す実施例と同じである。

【 0 0 4 5 】

図 4 (a) 及びその D - D 断面図である図 4 (b) に示すリン酸カルシウム - 合成樹脂 - 金属複合体は、図 3 に示す実施例における 2 つのリン酸カルシウムブロック 300 の間に金属部材 200 からなる仕切り部を有する以外図 3 に示す実施例と同じである。

【 0 0 4 6 】

図 5 (a) 及びその E - E 断面図である図 5 (b) に示すリン酸カルシウム - 合成樹脂 - 金属複合体は、金属部材 200 からなる外層と、リン酸カルシウム粒子 100 及び合成樹脂粒子の混合物、並びにリン酸カルシウムブロック 300 からなる内層とからなる構造を有する。内層は、上下層にリン酸カルシウムブロック 300、300 と、その間にリン酸カルシウム粒子 100 及び合成樹脂粒子の混合物からなる層 3 a とからなるサンドウィッチ構造を有する。層 3 a は図 1 に示す実施例と同じである。

【 0 0 4 7 】

図 6 (a) 及びその F - F 断面図である図 6 (b) に示すリン酸カルシウム - 合成樹脂 - 金属複合体は、リン酸カルシウム粒子 100 及び合成樹脂粒子の混合物からなる層 3 a と、金属部材 200 からなる層とからなる二層構造を有する。層 3 a は図 1 に示す実施例と同じである。

【 0 0 4 8 】

図 7 (a) 及びその G - G 断面図である図 7 (b) に示すリン酸カルシウム - 合成樹脂 - 金属複合体は、リン酸カルシウム粒子 100 及び合成樹脂粒子の混合物からなる外層 3 a と、金属部材 200 からなる内層とからなる二層構造を有する。層 3 a は図 1 に示す実施例と同じである。

【 0 0 4 9 】

図 8 (a) 及びその H - H 断面図である図 8 (b) に示すリン酸カルシウム - 合成樹脂 - 金属複合体は、金属部材 200 からなる外層と、リン酸カルシウム粒子 100 及び合成樹脂粒子の混合物からなる内層 3 a とからなる二層構造を有する。層 3 a は図 1 に示す実施例と同じである。

【 0 0 5 0 】

図 9 (a)はネジ状の複合体の側面を示し、(b)はその縦断面を示す。このリン酸カルシウム－合成樹脂－金属のネジ状複合体は、実質的に円錐形状のネジ部201と、ネジ部201より外径が小さい胴部202と、ネジ部201より外径が大きい円形頭部203とからなる金属製ネジ200と、胴部202を被覆する混合物層3aとからなる。ネジ部201及び混合物層3aはネジ加工されている。胴部202の表面は合成樹脂粒子I及びIIとの密着力を向上させるため凹凸加工されているのが好ましい。また頭部203にはネジ状複合体を回転させるためのプラス又はマイナス溝203aが設けられている。混合物層3aは図 1 の例と同様にリン酸カルシウム粒子100及び合成樹脂粒子I及びIIの均一な混合物からなる。

#### 【 0 0 5 1 】

### [2] リン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体の製造方法

#### (1) リン酸カルシウムブロックの製造

リン酸カルシウムブロックは公知の方法により製造できるが、特開平2-167868号及び特開平8-48583号に記載の方法や、発泡法、熱分解性ビーズを添加する方法等に基づいて製造するのが好ましい。特開平2-167868号に記載のリン酸カルシウムブロックの製造方法は、(I)リン酸カルシウム系化合物粉体と高分子物質とを含むスラリー又は流動性ゲルを発泡させた後増粘又はゲル化し、得られた発泡成形体を必要に応じて仮焼結する方法であり、特開平8-48583号に記載のリン酸カルシウムブロックの製造方法は、(II)リン酸カルシウム系化合物粉体と高分子物質との混合物を加圧により圧粉体に成形し、得られた圧粉体を焼成する方法である。

#### 【 0 0 5 2 】

### (2) リン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体の製造

#### (I) 加圧加熱処理装置

本発明は、リン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体を製造するのに加圧加熱法を利用する。リン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体としては、リン酸カルシウムブロックを含有するものと含有しないものがあり、リン酸カルシウムブロックを含有する複合体の製造方法の実施例を以下に記載するが、リン酸カルシウムブロックを含有しない複合体も同様な加圧加熱法により得ることができる。

## 【 0 0 5 3 】

リン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体を製造するのに好ましい加圧加熱法としては、熱源に接続した一対の型の間に金属部材と、リン酸カルシウム粒子と、合成樹脂粒子I及びIIとからなる混合物と、リン酸カルシウムブロックとを充填し、加圧しながら加熱する方法が挙げられる。加圧加熱は真空中、又は $N_2$ やHe、Ar等の不活性ガス雰囲気中で行うのが好ましい。

## 【 0 0 5 4 】

図10～図12は、真空又は不活性ガス雰囲気中で加圧加熱処理を行う装置の一例を示す。図10において、加圧加熱装置1は、真空ポンプ7が設けられた真空チャンバ6と、その中に配置された固定型2と、固定型2内のキャビティ2aに加えられた金属部材と、リン酸カルシウム粒子と、合成樹脂粒子I及びIIとからなる混合物3と、リン酸カルシウムブロックとを加圧及び加熱する一対のパンチ4a、4bと、各パンチ4a、4bを駆動するラム5a、5bとを有する。固定型2内には、処理温度を測定するための熱電対（図示せず）が設けられている。またガスポンプ11にはガス導入口及びガスポンベ（図示せず）が設けられている。

## 【 0 0 5 5 】

各ラム5a、5bは、加圧駆動機構9により駆動されて混合物3を加圧するとともに、給電端子（図示せず）を介して接続した電源8から電力の供給を受け、パンチ4a、4bを加熱する。制御部10は加圧駆動機構9、電源8、真空ポンプ7及び熱電対に接続しており、固定型2内の加圧力及び加熱温度、真空チャンパー6内の真空度等を制御する。

## 【 0 0 5 6 】

図11に示すように、固定型2は環状構造を有し、断面が円形、小判形、長方形等のキャビティ2aを有する。各パンチ4a、4bは固定型2のキャビティ2a内を上下動するように、キャビティ2aよりも僅かに小さい断面を有する。各パンチ4a、4bはラム5a、5bに固定されている。

## 【 0 0 5 7 】

## (II) 充填

リン酸カルシウム粒子及びリン酸カルシウムブロックが複合体の表面の少なく

とも一部に露出し、合成樹脂粒子I及びIIがリン酸カルシウム粒子を取り囲むように、金属部材と、リン酸カルシウム粒子と、合成樹脂粒子I及びIIとからなる混合物と、リン酸カルシウムブロックとを固定型2のキャビティ2aに充填する。

【0058】

リン酸カルシウム粒子／合成樹脂粒子の重量比は1／9～8／2であるのが好ましい。重量比が8／2超だと、リン酸カルシウム粒子の周囲が合成樹脂粒子で満たされず、リン酸カルシウム粒子が脱落しやすくなる。一方1／9未満だと、リン酸カルシウムの割合が低すぎ、生体適合性が低下するので好ましくない。

【0059】

### (III) 加圧加熱処理

図12に示すように、金属部材200、混合物3及びリン酸カルシウムブロック300を順にキャビティ2aに充填した後、真空チャンバ6を密閉して真空ポンプ7により脱気し、1 Pa程度の真空度に保つ。その後N<sub>2</sub>やHe、Ar等の不活性ガスを導入してもよい。この処理で脱酸素（低濃度）状態にすることにより、合成樹脂の酸化分解を防止できる。

【0060】

制御部10により加圧駆動機構9が作動すると、ラム5a、5bの少なくとも一方が互いに近接する方向に移動し、これらに固定されたパンチ4a、4bは混合物3を加圧する。パンチ4a、4bによる加圧力は0.5～50 MPaとするのが好ましく、1.0～20 MPaとするのがより好ましい。加圧力が0.5 MPaより小さいと、合成樹脂粒子が金属部材、リン酸カルシウム粒子及びリン酸カルシウムブロックと十分に密着できず、これらが複合体から脱落しやすくなる。また50 MPaより大きくしてもそれに見合う形態保持性の向上が得られず、かえってリン酸カルシウム粒子及びリン酸カルシウムブロックが崩壊する等の問題が生じるだけである。

【0061】

電源8によってパンチ4a、4bを加熱することにより、混合物3は加圧下で加熱される。混合物3の加熱は、予め設定した昇温プログラムに従って行うのがよい。その場合、固定型2に設けられた熱電対（図示せず）により混合物3の温度を検出し、熱電対の出力を制御部10に入力する。制御部10は入力した温度データに

に基づき昇温プログラム通りに昇温するための信号を作成し、それを電源 8 に出力する。電源 8 は制御部 10 からの命令に従い、適当な電流をラム 5a、5b に供給する。

#### 【 0 0 6 2 】

加熱温度は、130～300℃であるのが好ましく、150～250℃であるのがより好ましい。加熱温度が130℃未満だと、合成樹脂粒子が金属部材、リン酸カルシウム粒子及びリン酸カルシウムブロックと十分に密着できず、これらが複合体から脱落しやすい。また加熱温度が300℃超だと合成樹脂粒子が粒子形状を保てず、溶融して一体化してしまう場合があるので好ましくない。

#### 【 0 0 6 3 】

加熱時間（加熱温度を保持する時間）は1～30分間とするのが好ましい。加熱時間が1分より短いと合成樹脂粒子が金属部材、リン酸カルシウム粒子及びリン酸カルシウムブロックと十分に密着できなくなり、また30分より長くても密着力は向上しないので好ましくない。より好ましい加熱時間は3～10分間である。

#### 【 0 0 6 4 】

加圧加熱処理終了後のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体を室温まで放冷し、成形型より取り出す。複合体の表面にリン酸カルシウム粒子が十分露出していない場合は、表面を研削してもよい。

#### 【 0 0 6 5 】

図 9 に示すネジ状複合体は特殊な形状を有するので、例えば以下の通り製造する。成形時にネジ部 201 を保護するために、図 13 に示すように、ネジ部 201 に相補的なネジ穴を有する円筒状の金属製キャップ 210 を装着する。金属製キャップ 210 の開口面 210a がネジ部 201 の底面 201a と実質的に同一平面となるように、キャップ 210 のネジ穴を設定する。キャップ 210 は成形後に金属製ネジ 200 から取り外すので、脱離し易いように表面及びネジ穴にシリコン等の離型剤を塗布しておくのが好ましい。

#### 【 0 0 6 6 】

図 14 及び図 15 は図 9 に示すネジ状複合体を作製するための加圧加熱装置（成形装置）の一例を示し、図 14 は開放状態における成形型の縦断面を示し、図 15 はそ

の I - I 断面を示す。この成形装置は、垂直方向に貫通する断面長方形のキャビティ 2a を有する固定型 2 と、固定型 2 のキャビティ 2a 内に下から進入する下パンチ 4b と、固定型 2 のキャビティ 2a 内に上から進入して下パンチ 4b と当接する保護型 12 と、保護型 12 のキャビティ 12a 内に上から進入して下パンチ 4b と当接する上パンチ 4a とを有する。各パンチ 4a、4b には駆動ラム 5a、5b が設けられている。

## 【 0 0 6 7 】

下パンチ 4b の上面には、金属製ネジ 200 を載置するための半円筒状のキャビティ 14b が設けられており、半円筒状キャビティ 14b の長手方向一端は開放されているが、他端は閉じている。また半円筒状キャビティ 14b は固定型 2 のキャビティ 2a 内に露出するように位置決めされている。上パンチ 4a は、下パンチ 4b の半円筒状キャビティ 14b に相当する位置に半円筒状キャビティ 14b と同じ半円筒状のキャビティ 14a を有し、両半円筒状キャビティ 14a、14b はそれぞれキャップ 210 及びネジ頭部 203 にほぼ相補的な形状を有する。

## 【 0 0 6 8 】

図 16 は保護型 12 を示し、(a) は保護型 12 の上面図であり、(b) はその J - J 断面図であり、(c) はその K - K 断面図であり、(d) はその L - L 断面図であり、(e) はその M - M 断面図である。保護型 12 は、固定型 2 のキャビティ 2a に精確に収容されるサイズの長形状を有する。また保護型 12 は、図 16(a) に示すように、上パンチ 4a の外形に等しい長形状を有する垂直方向に貫通したキャビティ 12a と、図 16(b) ~ (e) に示すように、キャビティ 12a の長手方向に延在する半円筒状キャビティ 12b、12c とを有する。各半円筒状キャビティ 12b、12c はキャップ 210 を装着した金属製ネジ 200 と相補的な形状を有する。半円筒状キャビティ 12b 及び半円筒状キャビティ 12c は長手方向に整列した位置関係にあり、下パンチ 4b の半円筒状キャビティ 14b と協同して、金属製ネジ 200 を精確に位置決めして収容するようになっている。また半円筒状キャビティ 12c はちょうどネジ頭部 203 を受承する長さ（ネジ頭部 203 の厚さに等しい長さ）を有し、金属製ネジ 200 を載置した際にネジ頭部 203 の保護部として機能する。

## 【 0 0 6 9 】

このような構造を有する図 14 ~ 図 16 に示す成形装置を使用して図 9 に示すネジ



状の複合体を成形する例を以下に示す。まず図17に示すように、下パンチ4bの半円筒状キャビティ14bにキャップ210を装着した金属製ネジ本体200を載置した状態で下パンチ4bを上昇させ、固定型2のキャビティ2a内の中央付近に固定する。この状態で保護型12を下降させて、保護型12の半円筒状キャビティ12b, 12cを下パンチ4bの半円筒状キャビティ14bに当接させ、得られた円筒状キャビティによりそれぞれネジのキャップ210及び頭部203を固定する。

## 【 0 0 7 0 】

この状態で下パンチ4bのキャビティ14b及び保護型12のキャビティ12a内にリン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子I及びIIの混合物3を充填する。次いで図18(a)に示すように、加熱状態で上パンチ4aを保護型12のキャビティ12a内に圧下すると、混合物3は緻密化されるとともにネジの金属部材（金属製ネジ本体）200に密着する。図18(b)は成形が完了した状態を示す。

## 【 0 0 7 1 】

成形が完了した後、図19に示すように、上下パンチ4a、4bを固定型2の外へ移動し、保護型12を取り外し、混合物層3aが密着した金属製ネジ本体200を下パンチ4bから取り出す。図20に示すように、混合物層3aはネジ胴部202上に付着しており、キャップ210及び頭部203の上には付着していない。そのため、キャップ210は回転により容易に脱着することができる。脱離したキャップ210は、離型剤を塗布し、次の成形に再利用する。

## 【 0 0 7 2 】

図21に示すように、頭部203を把持して、胴部202の周囲における混合物層3aを切削によりネジ加工する。このとき、混合物層3aの切削領域は、切削誤差を吸収するために、頭部203より僅かに内側に限定する。これにより、頭部203の内面に僅かに混合物層3aが残るが、問題はない。

## 【 0 0 7 3 】

## 【実施例】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

## 【 0 0 7 4 】

### 実施例 1

1重量%のメチルセルロースを含有する水溶液20 gに、平均粒径 $30\mu\text{m}$ のリン酸カルシウム粉体10 gを加え、所定のスピードかつ時間で混練した。得られた発泡スラリーを成形型枠内に流し込み成形し、 $80^{\circ}\text{C}$ で72時間乾燥後 $1200^{\circ}\text{C}$ の大気炉で4時間焼成した。更に機械加工により、気孔率45%、直径 $20\text{mm}$ ×厚さ $4\text{mm}$ の外形のリン酸カルシウムブロック300（カルシウム／リンのモル比1.67）を作製した。

#### 【0075】

$1200^{\circ}\text{C}$ の大気炉で焼成した $10.0\text{g}$ の多孔質リン酸カルシウム粒子100（粒径 $0.2\sim 0.6\text{mm}$ 、カルシウム／リンのモル比1.67）、 $4.0\text{g}$ の架橋アクリル粉体I（平均粒径 $3.0\mu\text{m}$ 、ケミスノーMP-300、綜研化学(株)製）、及び $1.0\text{g}$ の非架橋アクリル粉体II（平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ 、ケミスノーMP-1400、綜研化学(株)製）を混合した。

#### 【0076】

図1に示す構造のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体を得るために、円形板状のステンレススチール製部材200（直径 $20\text{mm}$ ×厚さ $8\text{mm}$ ）と、多孔質リン酸カルシウム粒子100と、合成樹脂粒子Iと、合成樹脂粒子IIとの混合物 $2.20\text{g}$ と、円形板状の多孔質リン酸カルシウムブロック300（直径 $20\text{mm}$ ×厚さ $4\text{mm}$ ）とを図10～図12に示す加圧加熱装置の成形型（内径 $20\text{mm}$ ×高さ $50\text{mm}$ ）に充填した。成形型中の混合物を上下から $10\text{MPa}$ の圧力で加圧しながら、 $240^{\circ}\text{C}$ の加熱温度に10分間保持した。その後冷却し、室温で加圧を開放した。

#### 【0077】

得られたリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体を旋盤を用いて加工し、直径 $20\text{mm}$ 、厚さ $15.7\text{mm}$ の複合体を得た。この複合体の混合物層3aの表面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、リン酸カルシウムがアクリル樹脂に覆われることなく表面に良好に露出していた。

#### 【0078】

### 実施例 2

図2に示す構造のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体を得るために、メ

チルセルローズ水溶液とリン酸カルシウム粉体との混合物を混練するスピードかつ時間を変更した以外実施例 1 と同様にして焼結体を得た後、機械加工を施すことにより、気孔率30%、外径20 mm、内径16 mm及び厚さ15 mmの外形のリン酸カルシウムブロック300（カルシウム／リンのモル比1.67）を作製した。

#### 【0079】

得られた円筒状多孔質リン酸カルシウムブロック300と、円柱状のステンレススチール部材200（直径10 mm×厚さ15 mm）と、実施例 1 と同様にして得られた多孔質リン酸カルシウム粒子と、合成樹脂粒子Iと、合成樹脂粒子IIとの混合物3.40 gとを、図10～図12に示す加圧加熱装置の成形型（内径20 mm×高さ50 mm）に充填した。成形型中の混合物を上下から5 MPaの圧力で加圧しながら、200℃の加熱温度に5分間保持した。その後冷却し、室温で加圧を開放した。

#### 【0080】

得られたリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体を旋盤を用いて加工し、直径20 mm、厚さ15 mmの複合体を得た。この複合体の混合物層3aの表面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、リン酸カルシウムがアクリル樹脂に覆われることなく表面に良好に露出していた。

#### 【0081】

### 実施例 3

図 8 に示す構造のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体を得るために、円筒状ステンレススチール部材200（外径15 mm、内径10 mm、厚さ10 mm）と、実施例 1 と同様にして得られた多孔質リン酸カルシウム粒子と、合成樹脂粒子Iと、合成樹脂粒子IIとの混合物1.40 gとを図10～図12に示す加圧加熱装置の成形型（内径15 mm×高さ30 mm）に充填した。成形型中の混合物を上下から10 MPaの圧力で加圧しながら、180℃の加熱温度に10分間保持した。その後冷却し、室温で加圧を開放した。

#### 【0082】

円筒状ステンレススチール部材200の上面に付着した混合物層3aを機械加工により除去し、複合体を得た。走査型電子顕微鏡による観察の結果、リン酸カルシウムがアクリル樹脂に覆われることなく表面に良好に露出していた。

【 0 0 8 3 】

実施例 4

生体材料として用いられる骨接合用ネジを作製するために、図 9 に示すステンレススチール製ネジ本体 200（ネジ部 201 の根元の外径 6.0 mm、全長 30.0 mm、胴部 202 の外径 3.0 mm、頭部 203 の外径 7.0 mm）に、図 13 に示すようにキャップ 210（外径 7.0 mm、全長 10.0 mm）を装着した。キャップ 210 を装着したネジ本体 200 を下パンチ 4b の半円筒状キャビティ 14b（長さ 32.0 mm × 半径 3.5 mm）に載置した後、下パンチ 4b を上昇させ、ネジ本体 200 を加圧加熱装置の固定型 2 内の中央付近に固定した。図 17 に示すように、この状態で保護型 12 を下降させて当接させ、次いで実施例 1 と同じ多孔質リン酸カルシウム粒子と、合成樹脂粒子 I と、合成樹脂粒子 II との混合物 1.30 g を下パンチ 4b のキャビティ 14b 及び保護型 12 のキャビティ 12a 内に充填した。

【 0 0 8 4 】

図 18 に示すように、上パンチ 4a を圧下し、充填した混合物を 10 MPa の圧力で加圧しながら、200℃ の加熱温度に 10 分間保持した。その後冷却し、上下パンチを固定型 2 の外まで移動し、保護型 12 を取り外した後、成形体を取り出した。

【 0 0 8 5 】

図 20 に示すように、キャップ 210 を脱離した後、図 21 に示すように混合物層 3a を機械加工によりネジ状に加工し、図 9 に示す複合体を得た。この複合体の混合物層 3a の表面を、走査型電子顕微鏡で観察した結果、リン酸カルシウムがアクリル樹脂に覆われることなく表面に良好に露出していた。

【 0 0 8 6 】

**【発明の効果】**

上記の通り、本発明のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体は、生体適合性に優れたリン酸カルシウム粒子（又はリン酸カルシウム粒子及びリン酸カルシウムブロック）が表面の少なくとも一部に露出しているとともに、強度に優れた金属部材を有することにより、高い生体適合性及び機械的強度を有する。かかる構造を有する本発明のリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体は、人口歯根や骨補強材等の用途に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施例によるリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体の構造を示す断面図であり、(a)は縦断面を示し、(b)は A－A 断面を示す。

【図 2】 本発明の別の実施例によるリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体の構造を示す断面図であり、(a)は縦断面を示し、(b)は B－B 断面を示す。

【図 3】 本発明のさらに別の実施例によるリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体の構造を示す断面図であり、(a)は縦断面を示し、(b)は C－C 断面を示す。

【図 4】 本発明のさらに別の実施例によるリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体の構造を示す断面図であり、(a)は縦断面を示し、(b)は D－D 断面を示す。

【図 5】 本発明のさらに別の実施例によるリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体の構造を示す断面図であり、(a)は縦断面を示し、(b)は E－E 断面を示す。

【図 6】 本発明のさらに別の実施例によるリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体の構造を示す断面図であり、(a)は縦断面を示し、(b)は F－F 断面を示す。

【図 7】 本発明のさらに別の実施例によるリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体の構造を示す断面図であり、(a)は縦断面を示し、(b)は G－G 断面を示す。

【図 8】 本発明のさらに別の実施例によるリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体の構造を示す断面図であり、(a)は縦断面を示し、(b)は H－H 断面を示す。

【図 9】 本発明のさらに別の実施例によるリン酸カルシウム－合成樹脂－金属複合体の構造を示す断面図であり、(a)は側面を示し、(b)は縦断面を示す。

【図 10】 本発明の方法を実施するための真空加圧加熱装置の構成を示す概略図である。

【図 11】 図 10 の真空加圧加熱装置の成形部位を示す分解図である。

【図 12】 図 11 の真空加圧加熱装置の成形型に本発明の実施例による金属部材、

混合物及びリン酸カルシウムブロックを充填した状態を示す縦断面図である。

【図13】 図9の複合体を製造するために、金属製ネジにキャップを装着する工程を示す断面図である。

【図14】 図9のネジ状複合体を製造するための真空加圧加熱装置の成形部を示す縦断面図である。

【図15】 図14の真空加圧加熱装置の I - I 断面図である。

【図16】 図14の真空加圧加熱装置の保護型を示す図であり、(a)は上面図であり、(b)はその J - J 断面図であり、(c)はその K - K 断面図であり、(d)はその L - L 断面図であり、(e)はその M - M 断面図である。

【図17】 キャップを装着したネジを真空加圧加熱装置の成形型に載置した状態で混合物を充填する様子を示す縦断面図である。

【図18】 キャップを装着したネジを固定した状態で混合物を加熱加圧する様子を示す図であり、(a)は縦断面図であり、(b)はその N - N 断面図である。

【図19】 加圧加熱後、成形体を成形型から取り出す様子を示す縦断面図である。

【図20】 成形体からキャップを除去する様子を示す断面図である。

【図21】 キャップを除去した成形体をネジ加工する様子を示す断面図である。

【符号の説明】

I . . . 合成樹脂粒子I

II . . . 合成樹脂粒子II

100 . . . リン酸カルシウム粒子

200 . . . 金属部材

201 . . . ネジ部

202 . . . ネジ胴部

203 . . . ネジ頭部

203a . . . ネジ頭部のプラス又はマイナスの溝

210 . . . 金属製キャップ

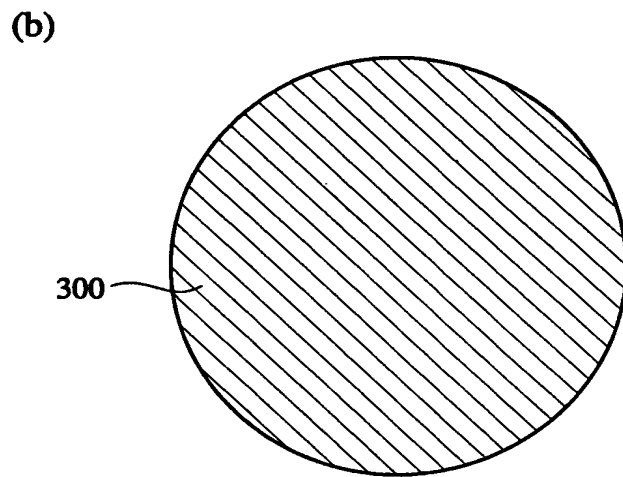
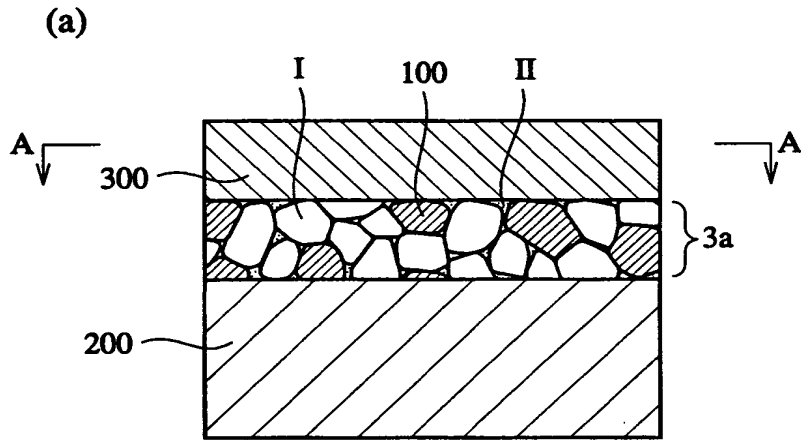
210a . . . 金属製キャップの開口面

300 . . . リン酸カルシウムブロック

- 1 . . . 加圧加熱装置
- 2 . . . 固定型
- 2a . . . 固定型のキャビティ
- 3 . . . リン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子I及びIIとの混合物
- 3a . . . リン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子I及びIIとの混合物層
- 4a . . . 上パンチ
- 4b . . . 下パンチ
- 5a, 5b . . . ラム
- 6 . . . 真空チャンバ
- 7 . . . 真空ポンプ
- 8 . . . 電源
- 9 . . . 加圧駆動機構
- 10 . . . 制御部
- 11 . . . ガスポンプ
- 12 . . . 保護型
- 12a, 12b, 12c . . . 保護型のキャビティ
- 14a, 14b . . . 上下パンチのキャビティ

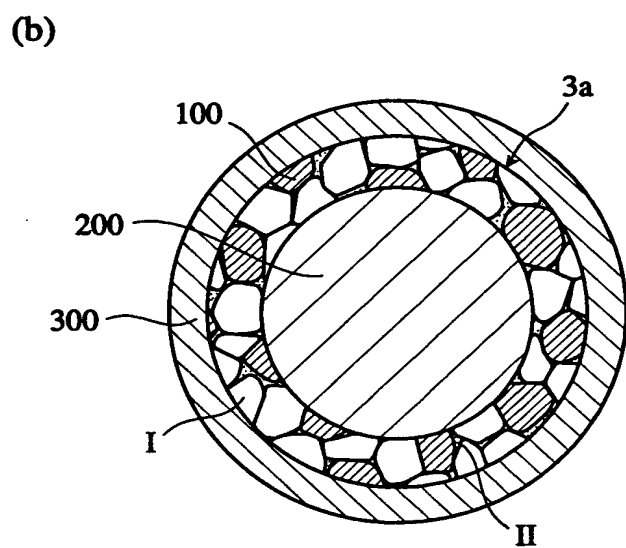
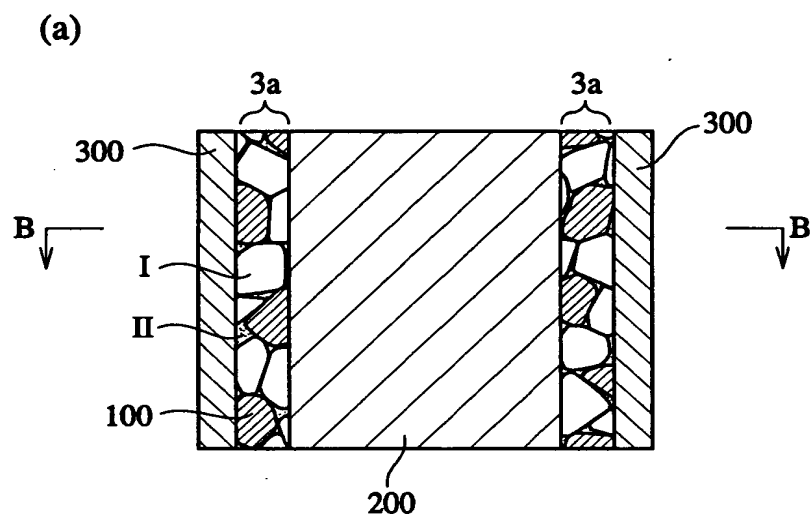
【書類名】 図面

【図 1】

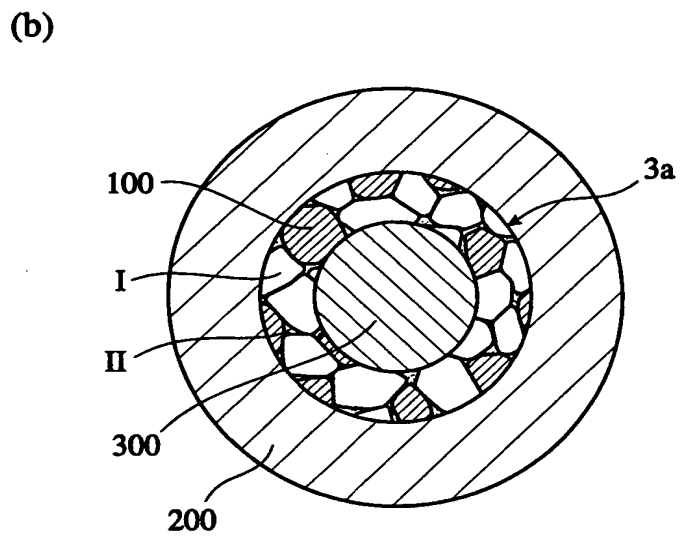
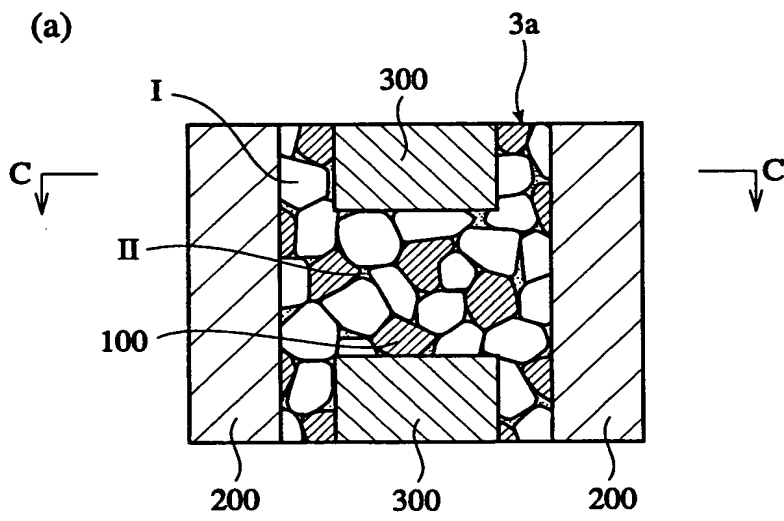




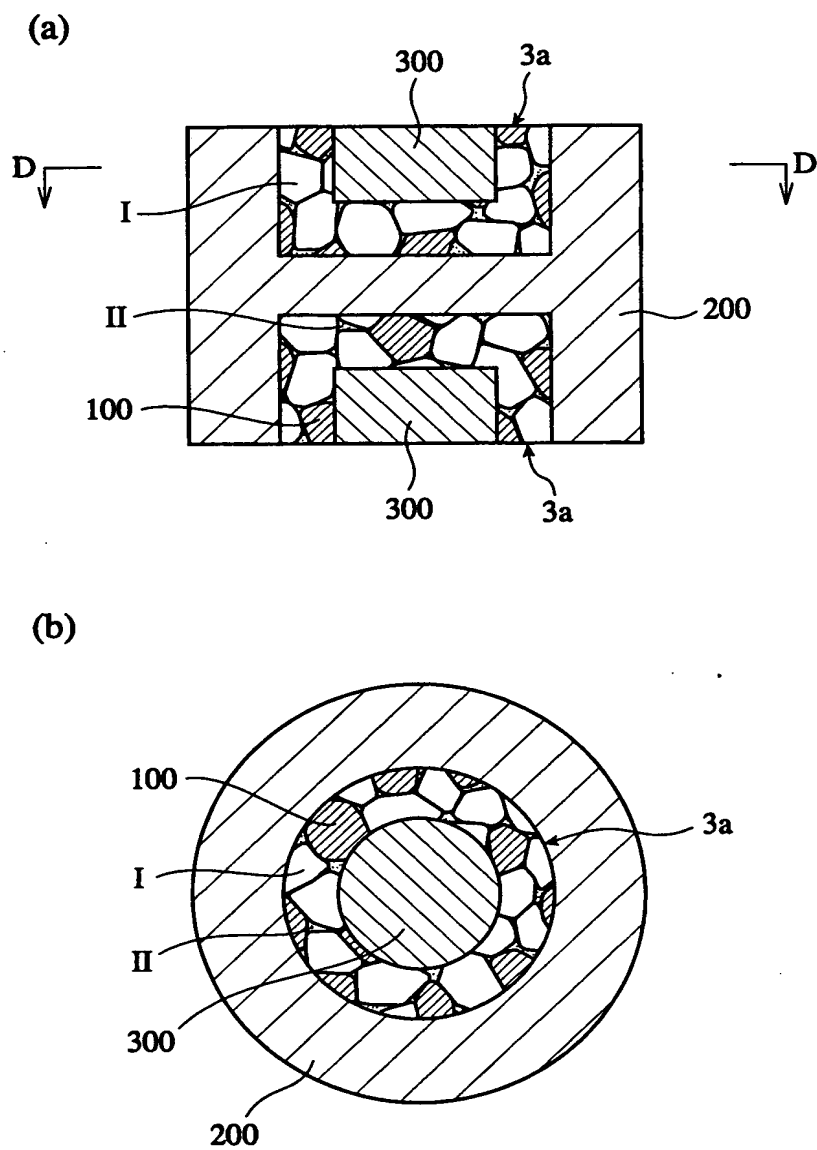
【図 2】



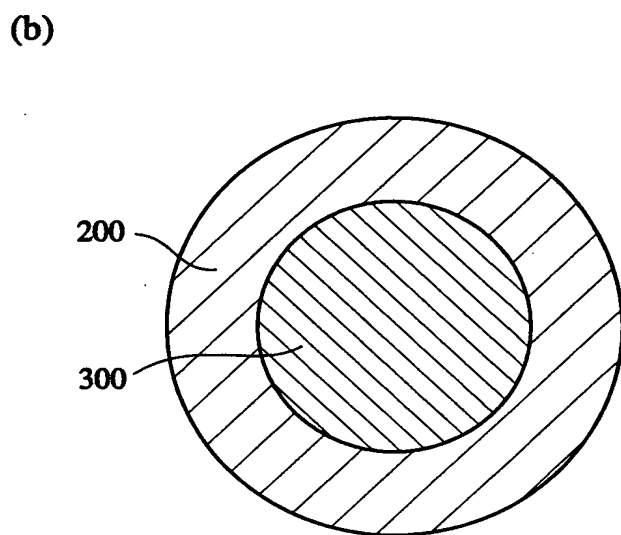
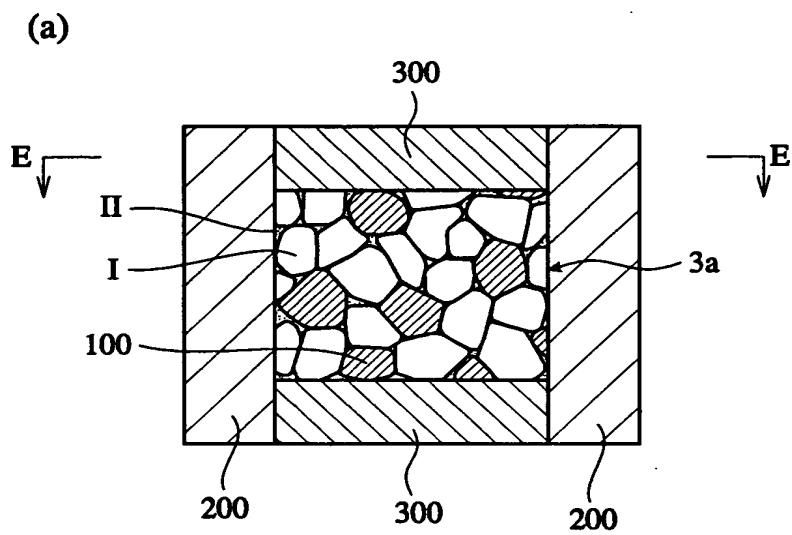
【図 3】



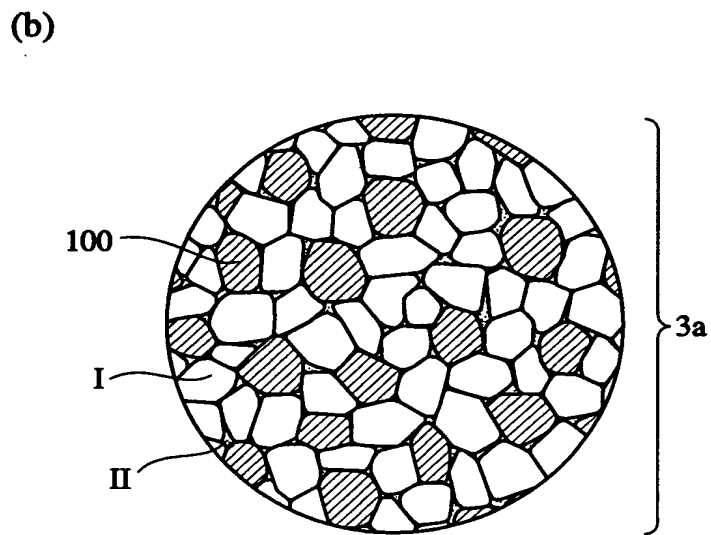
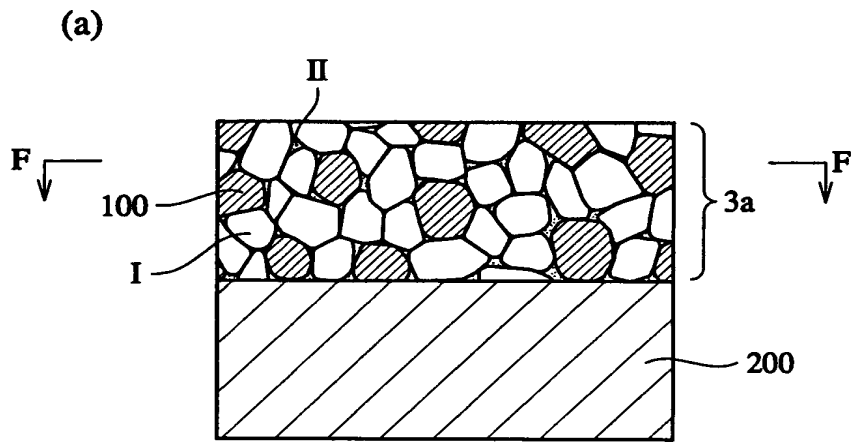
【図 4】



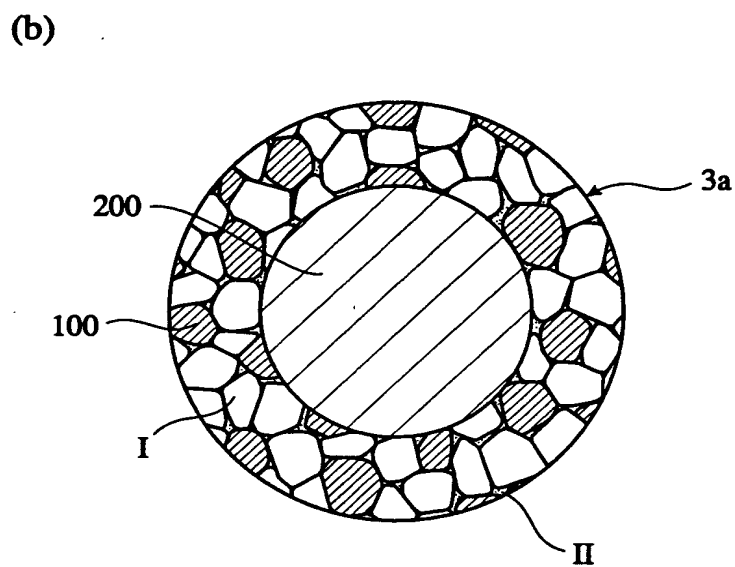
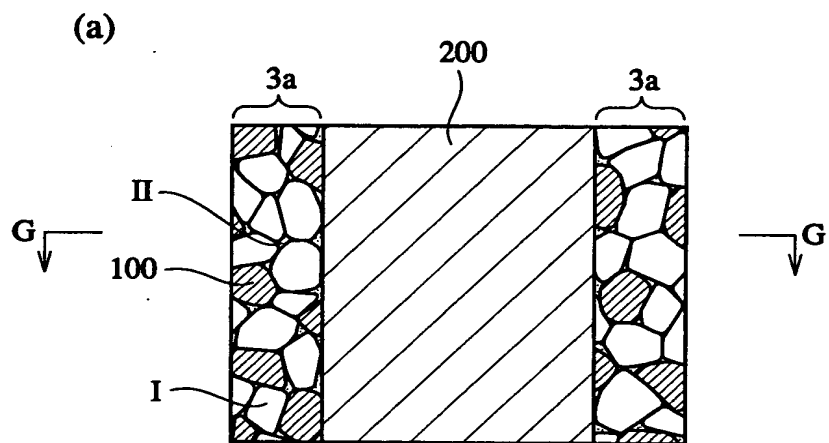
【図 5】



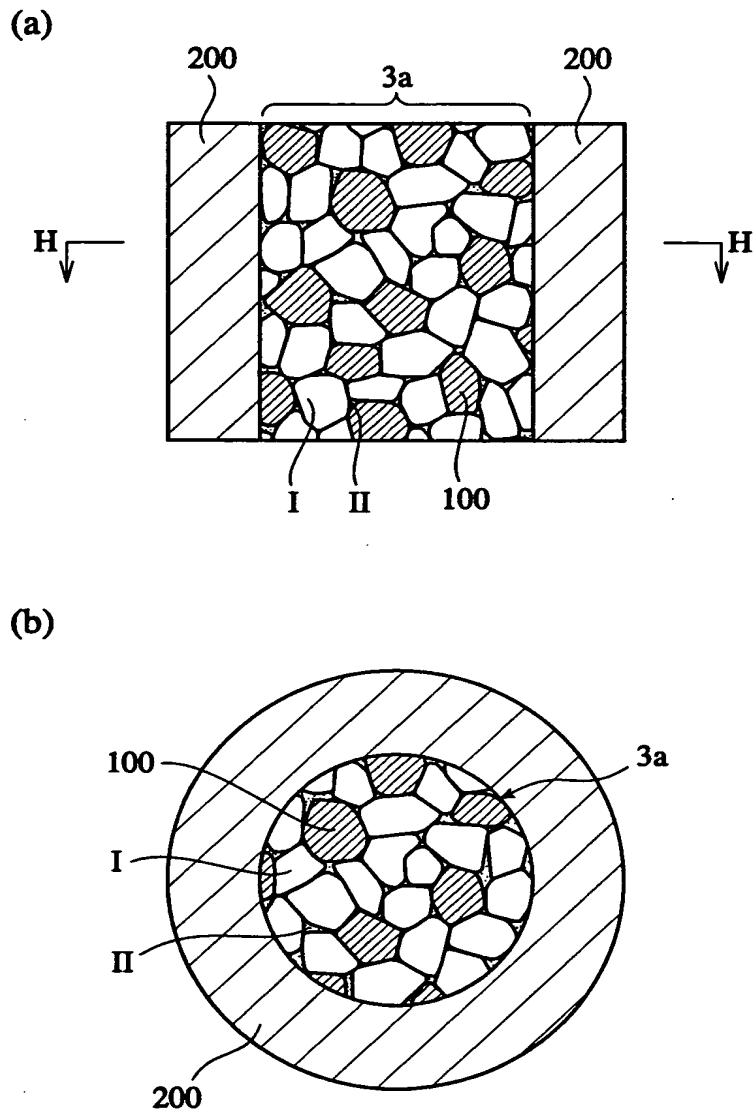
【図 6】



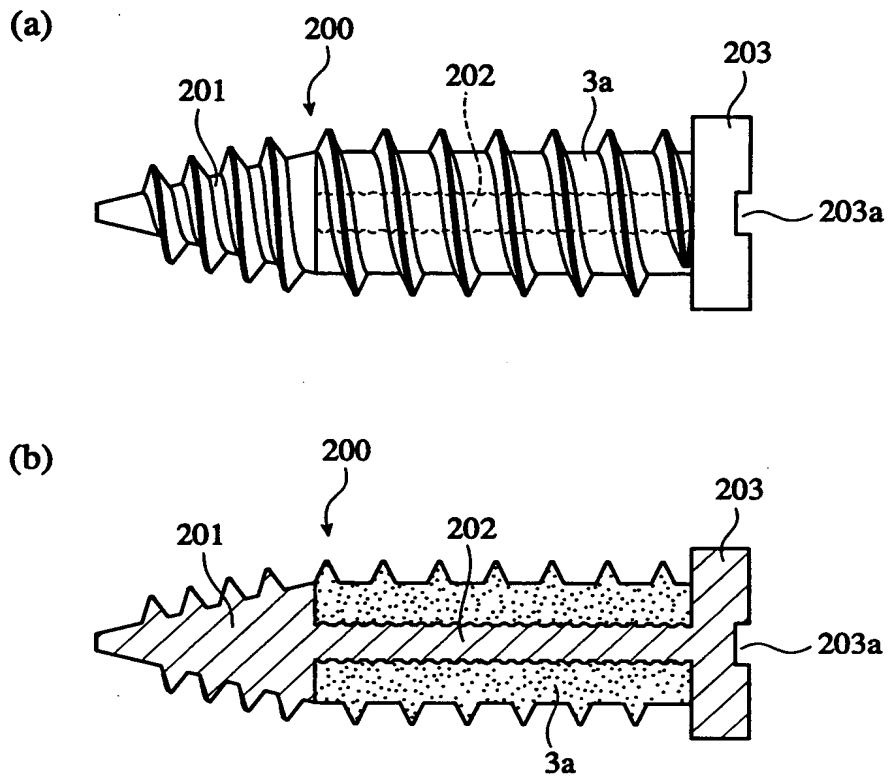
【図 7】



【図 8】

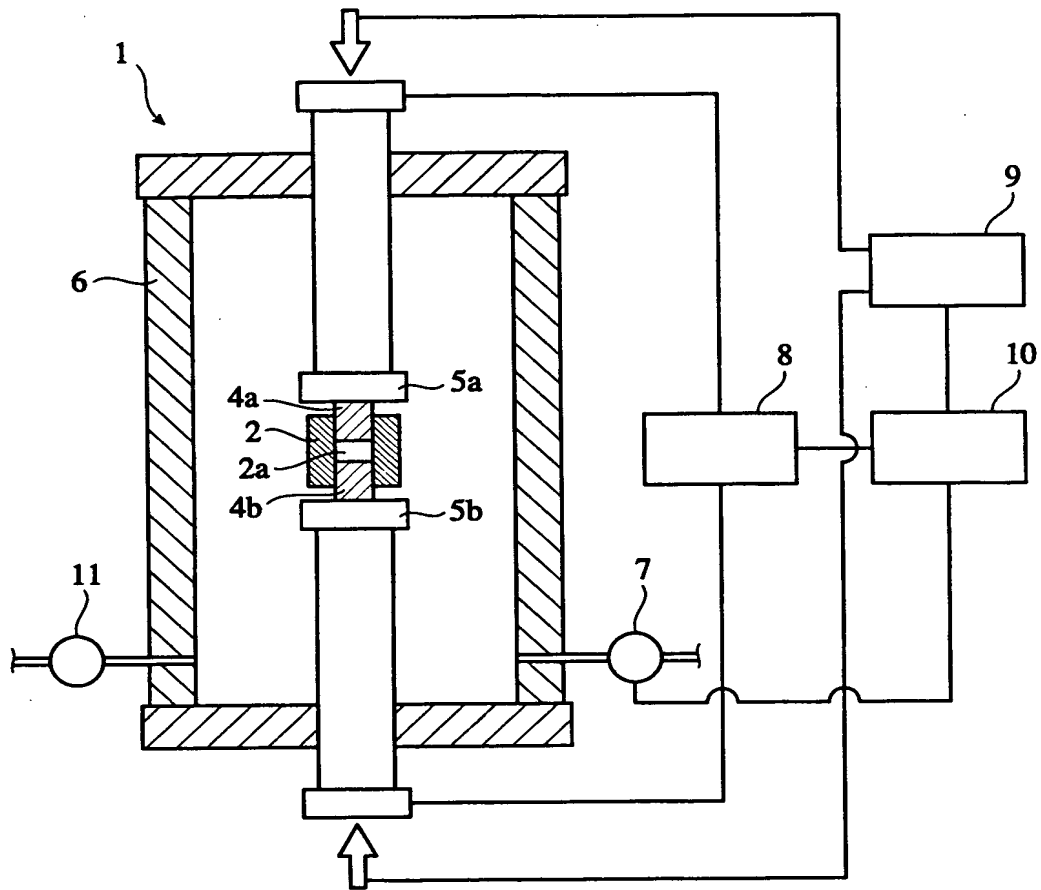


【図 9】

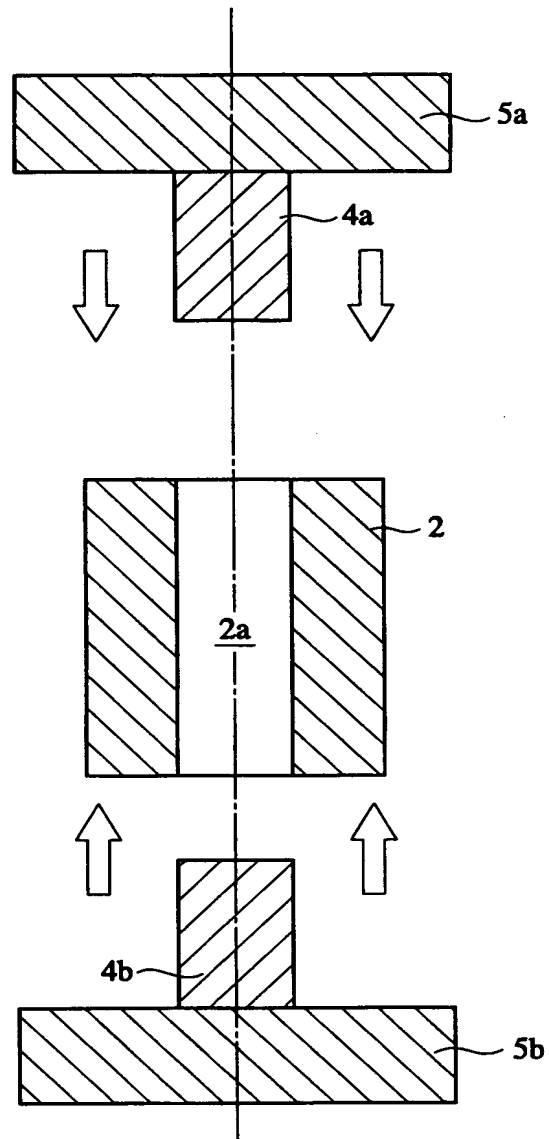




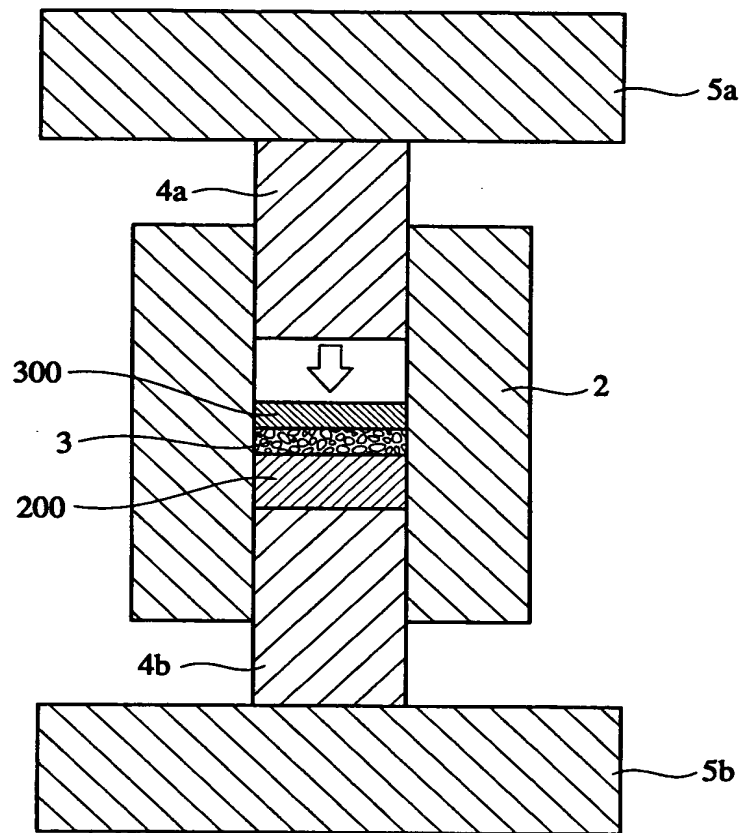
【図10】



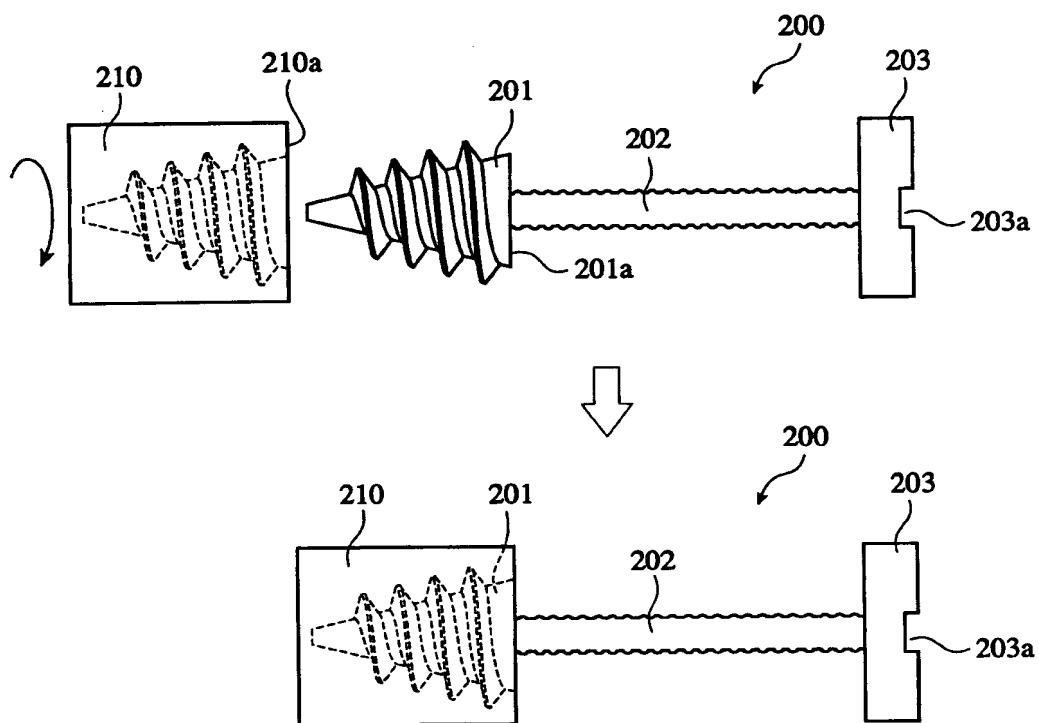
【図 1 1】



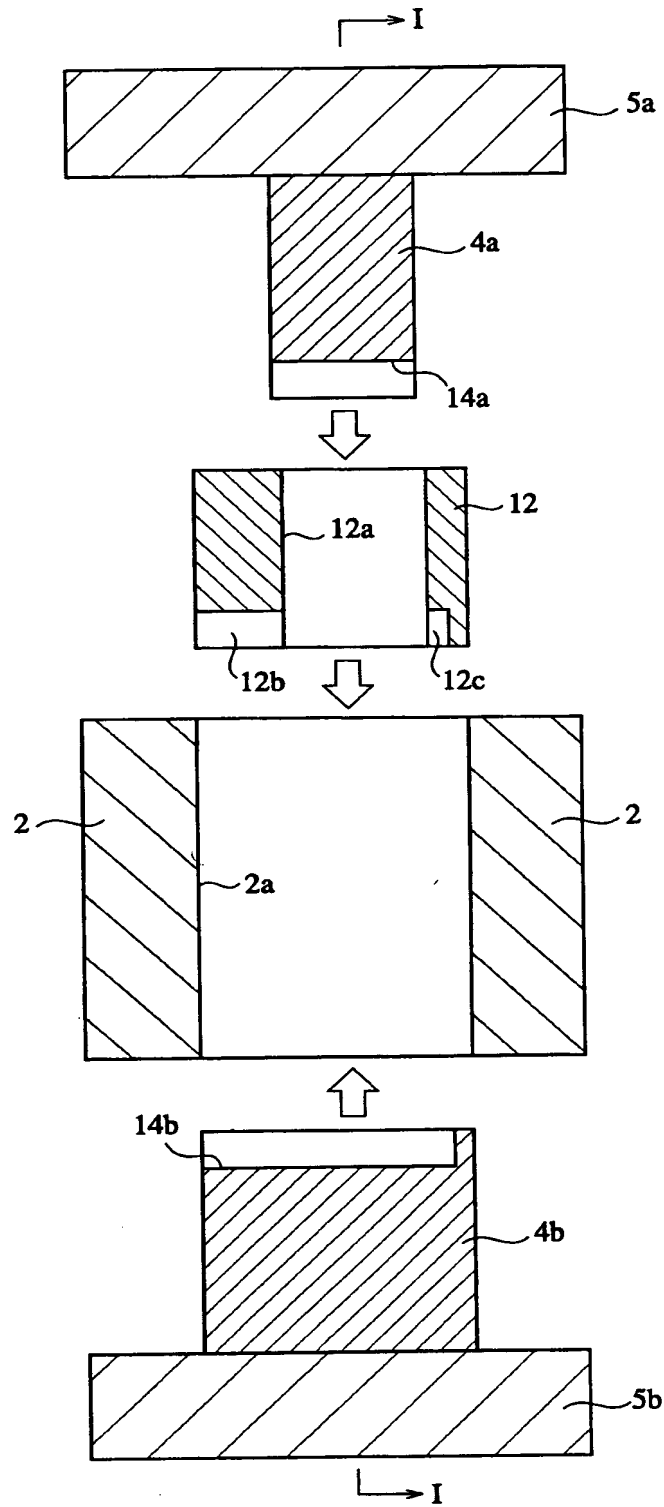
【図 1 2】



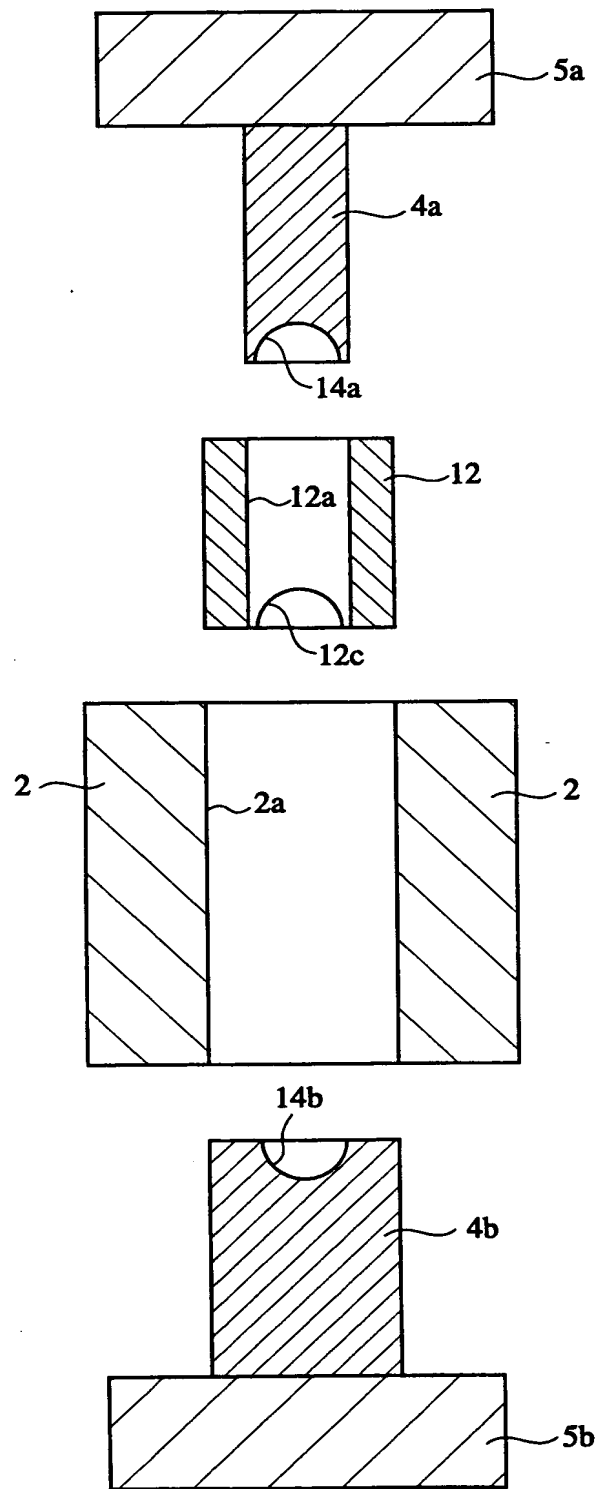
【図 13】



【図14】

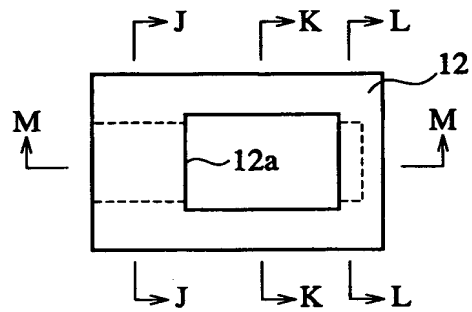


【図 1 5】

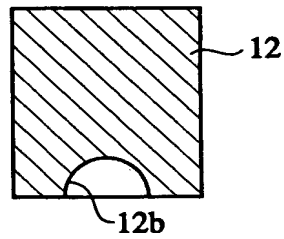


【図 16】

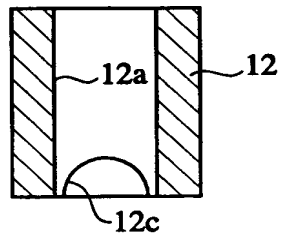
(a) 12の上面図



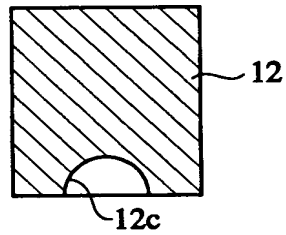
(b) J-J断面



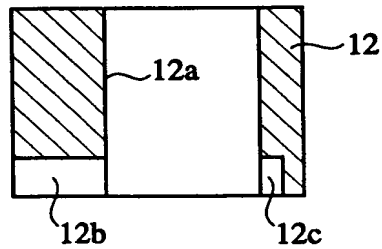
(c) K-K断面



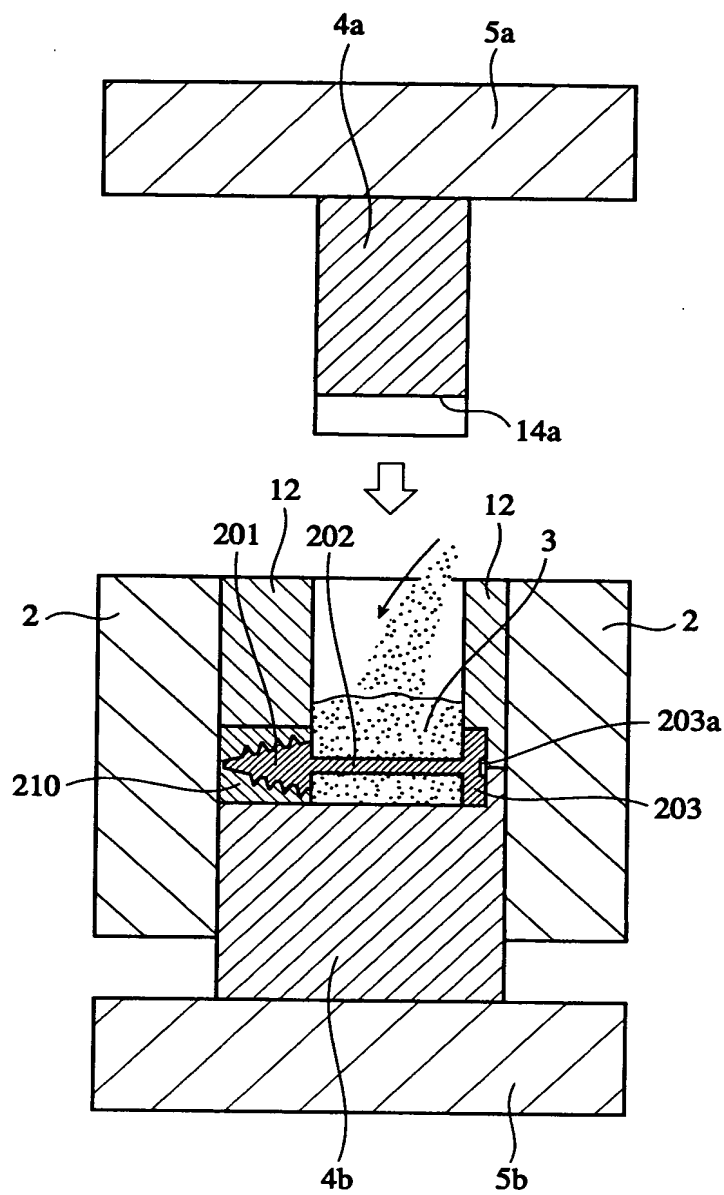
(d) L-L断面



(e) M-M断面

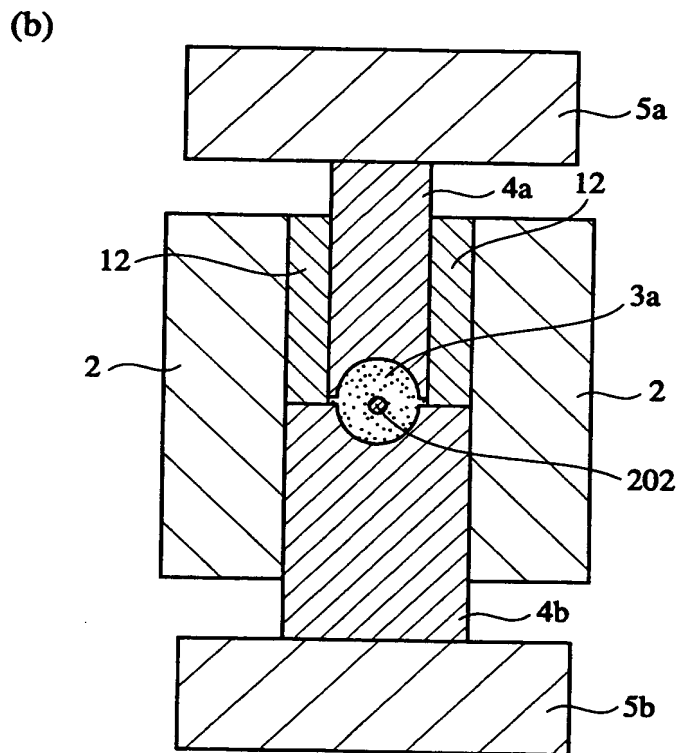
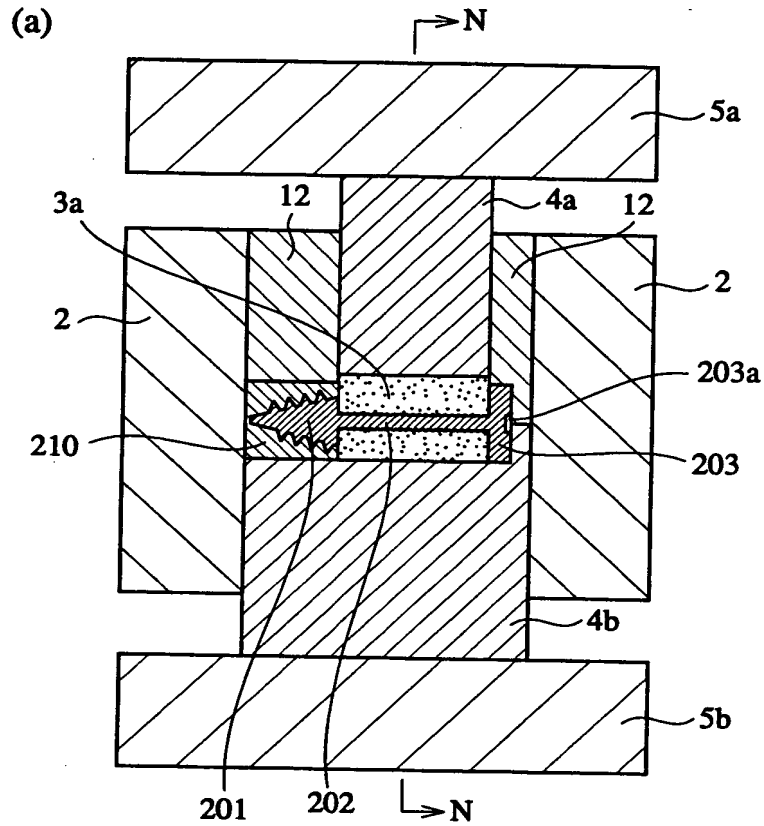


【図 1 7】

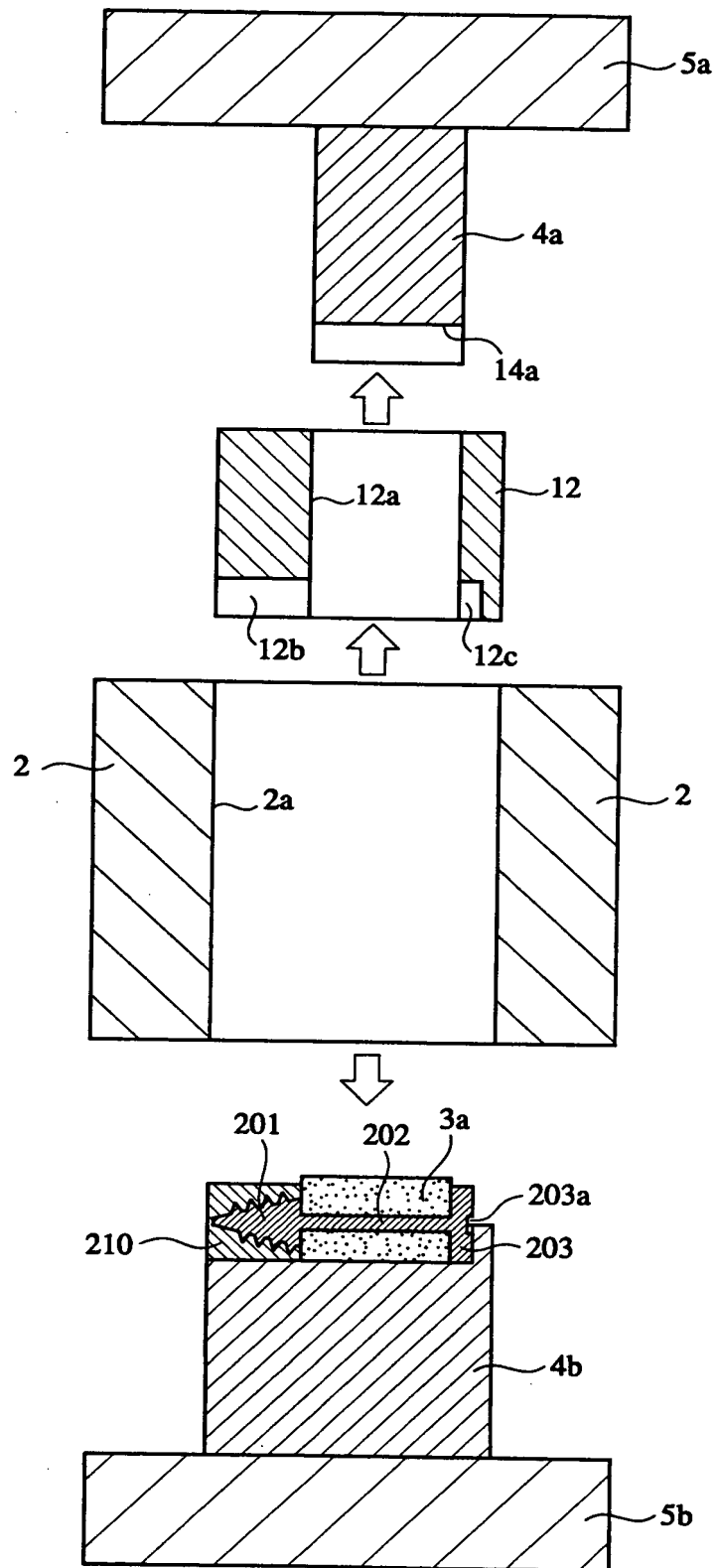


【図 1 8】

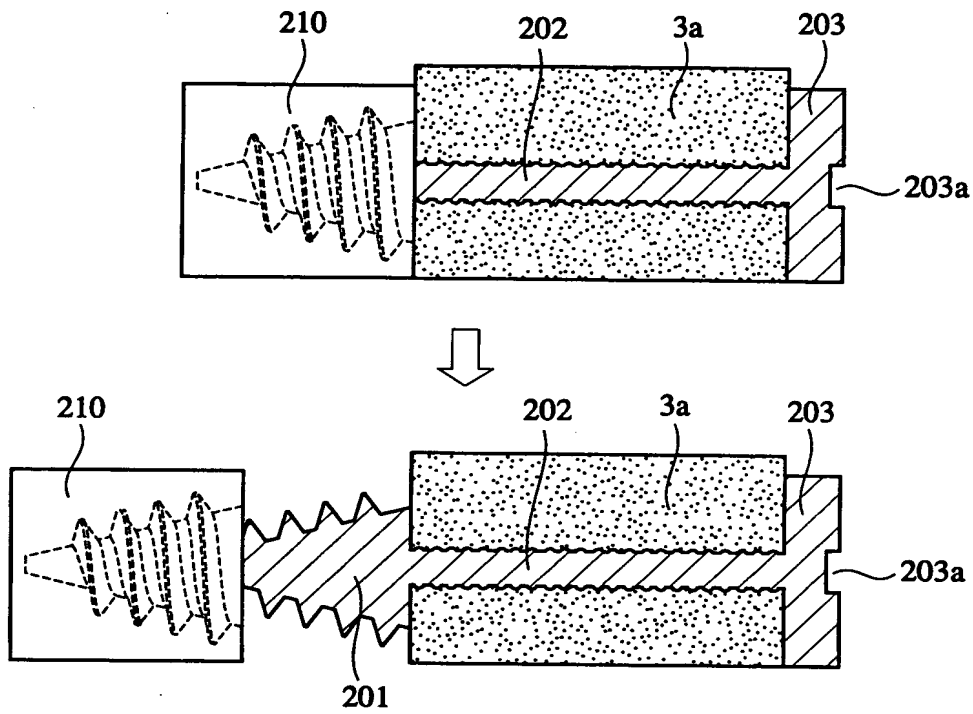




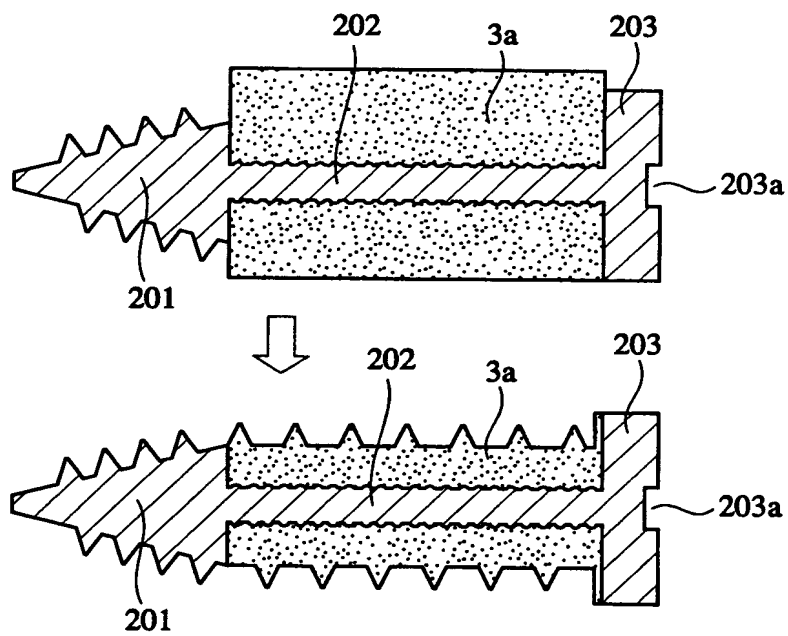
【図 19】



【図 2 0】



【図 2 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた加工性、生体適合性及び耐水性を有するとともに、衝撃に強いリン酸カルシウム・合成樹脂層－金属複合体、及びその製造方法に関する。

【解決手段】 金属部材と、リン酸カルシウム粒子（又はリン酸カルシウム粒子及びリン酸カルシウムブロック）と、予め少なくとも部分的に架橋されている合成樹脂粒子Iと、架橋されていない合成樹脂粒子IIとを加圧加熱処理してなり、前記複合体の表面の少なくとも一部にリン酸カルシウム粒子（又はリン酸カルシウム粒子及び前記リン酸カルシウムブロック）が露出していることを特徴とする。

【選択図】 図9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000527]

1. 変更年月日 1990年 8月10日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都板橋区前野町2丁目36番9号  
氏 名 旭光学工業株式会社
2. 変更年月日 2002年10月 1日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都板橋区前野町2丁目36番9号  
氏 名 ペンタックス株式会社